(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



# 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 28. August 2003 (28.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/070461 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation7: B41C 1/00, 1/10
- (21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP03/01451

(22) Internationales Anmeldedatum:

13. Februar 2003 (13.02.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

- (30) Angaben zur Priorität: DE 102 06 938.7 19. Februar 2002 (19.02.2002)
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): OCE PRINTING SYSTEMS GMBH [DE/DE]; Siemensallee 2, 85586 Poing (DE).

- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LINK, Robert [DE/DE]; Spicherenstrasse 14, 81667 München (DE).
- (74) Anwälte: SCHAUMBURG, Karl-Heinz usw.; Postfach 86 07 48, 81634 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

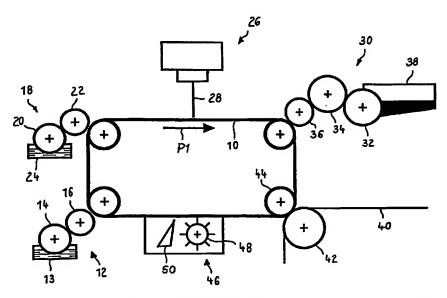
#### Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR PRINTING WHEREIN A HYDROPHILIC LAYER IS PRODUCED AND STRUC-TURED

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND EINRICHTUNG ZUM DRUCKEN, WOBEI EINE HYDROPHILE SCHICHT ERZEUGT UND DIESE STRUKTURIERT WIRD



(57) Abstract: Disclosed is a method and a device for producing a print format on a print carrier material (40), wherein a hydrophilic layer (52) having a molecular thickness is produced on the surface of a print carrier (10) used for printing. Hydrophilic areas (68) and hydrophobic areas (64) are produced in a structuring process according to the structure of the format to be printed. A moisturising agent layer (54) is then applied to the surface of the print carrier (10), wherein a moisturising agent film (54) is exclusively formed on the hydrophilic areas (68), whereupon ink attracting areas and ink repellent areas are created according to the structuring thus carried out. Ink is applied to the surface, adhering to the ink-attracting areas (64) while not being absorbed by the ink repellent areas (68).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

<sup>(57)</sup> Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren und eine Einrichtung zum Erzeugen eines Druckbildes auf einem Trägermaterial (40), bei dem auf der zum Drucken nutzbaren Oberfläche eines Druckträgers (10) eine hydrophile Schicht (52) mit einer molekularen Schichtdicke erzeugt wird. In einem Strukturierungsprozess werden hydrophile Bereiche (68) und hydrophobe Bereiche (64) entsprechend der Struktur des zu druckenden Druckbildes erzeugt. Anschliessend wird auf die Oberfläche des Druckträgers (10) eine Feuchmittelschicht (54) aufgetragen, wobei sich nur an den hydrophilen Bereichen (68) ein Feuchmittelfilm (54) ausbildet, so dass farbanziehende Bereiche und farbabstossende Bereiche entsprechend der vorgenommenen Strukturierung entstehen. Auf die Oberfläche wird Farbe aufgetragen, die an den farbanziehenden Bereichen (64) anhaftet und die von den farbabstossenden Bereichen (68) nicht angenommen wird.

15

20

25

Verfahren und Einrichtung zum Drucken, wobei eine hydrophile Schicht erzeugt und diese strukturiert wird

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Erzeugen eines Druckbildes auf einem Trägermaterial, bei dem auf der Oberfläche des Druckträgers farbanziehende und farbabstoßende Bereiche entsprechend der Struktur des zu bedruckenden Druckbildes erzeugt werden, wobei die farbabstoßenden Bereiche mit einer Schicht aus einem farbabstoßenden Medium versehen werden, auf die Oberfläche des Druckträgers Farbe aufgetragen wird, die an den farbanziehenden Bereichen anhaftet und die von den farbabstoßenden Bereichen nicht angenommen wird, und bei dem die auf der Oberfläche verteilte Farbe auf das Trägermaterial gedruckt wird.

Im Stand der Technik sind wasserlos arbeitende OffsetDruckverfahren bekannt, deren nicht druckende Bereiche
fettabstoßend sind und deshalb keine Druckfarbe annehmen.
Die druckenden Bereiche sind dagegen fettanziehend und
nehmen die fetthaltige Druckfarbe auf. Entsprechend der
Struktur des zu druckenden Druckbildes sind auf der Druckplatte farbanziehende und farbabstoßende Bereiche verteilt. Die Druckplatte kann für eine Vielzahl von Umdruckvorgängen verwendet werden. Für jedes Druckbild muß eine
neue Platte mit farbanziehenden und farbabstoßenden Bereichen erzeugt werden.

Aus der US-A-5,379,698 ist ein Verfahren bekannt, das Direct-Imaging-Verfahren genannt wird, bei dem in der Druckeinrichtung auf einer mehrschichtigen, silikonbeschichteten Folie durch selektives Wegbrennen der Silikondeckschicht eine Druckvorlage erstellt wird. Die silikonfreien
Stellen sind die farbanziehenden Bereiche, die während des
Druckvorganges Druckfarbe annehmen. Für jedes neue Druckbild bedarf es einer neuen Folie.

Bei dem mit Wasser arbeitenden Standard-Offset-Verfahren werden auf der Oberfläche des Druckträgers hydrophobe und hydrophile Bereiche entsprechend der Struktur des zu bedruckenden Durckbildes erzeugt. Vor dem Auftragen der Farbe wird unter Verwendung von Auftragswalzen bzw. Sprühvorrichtungen zunächst ein dünnner Feuchtigkeitsfilm auf den Druckträger aufgebracht, der den hydrophilen Bereich des Druckträgers benetzt. Anschließend überträgt die Farbwalze Farbe auf die Oberfläche des Druckträgers, die jedoch ausschließlich die nicht mit dem Feuchtigkeitsfilm bedeckten Bereiche benetzt. Nach dem Einfärben wird schließlich die Farbe auf das Trägermaterial übertragen.

Im bekannten Offset-Druckverfahren können als Druckträger 15 mehrschichtige prozesslose Thermodruckplatten verwendet werden, vgl. z.B. W000/16988. Entsprechend den Strukturen des zu bedruckenden Druckbildes wird auf der Oberfläche der Druckträgers eine hydrophobe Schicht durch partielles Wegbrennen entfernt und eine hydrophile Schicht freigelegt. Die hydrophile Schicht kann mit einem farbabstoßenden Feuchtmittel benetzt werden. Die hydrophoben Bereiche sind farbannehmend und können während des Druckvorgangs Druckfarbe aufnehmen. Zum Erstellen eines neuen Druckbildes muß eine neue Druckplatte verwendet werden.

25

30

35

20

10

Weiterhin ist ein Verfahren aus der US-A-6,016,750 bekannt, bei dem aus einer Folie eine farbanziehende Substanz mittels eines Thermotransferverfahrens abgeschieden, auf die hydrophile Oberfläche des Druckträgers übertragen und in einem Fixierprozess verfestigt wird. Im Druckprozeß werden die freibleibenden hydrophilen Bereiche mit farbabstoßendem Feuchtmittel benetzt. Anschließend wird die Farbe auf die Oberfläche des Druckträgers aufgebracht, die jedoch nur an den mit der farbanziehenden Substanz versehenen Bereichen haftet. Das eingefärbte Druckbild wird dann auf das Trägermaterial übertragen. Für das Erstellen

eines neuen Druckbildes ist eine neue Folie mit der farbanziehenden Substanz notwendig.

Im Standard-Offset-Verfahren oder Flachdruckverfahren wird die Benetzung der Druckplatte mit dem farbabstoßenden 5 Feuchtmittel durch ein gezieltes Aufrauhen und Strukturieren der Plattenoberfläche erreicht. Die dabei entstehende Oberflächenvergrößerung und Porösität erzeugt Mikrokapillaren und führt zu einer Erhöhung der wirksamen Oberflächenenergie und somit zu einer guten Benetzung bzw. Sprei-10 tung des Feuchtmittels. Als weitere Maßnahmen werden beim Offsetdruck benetzungsfördernde Substanzen dem Feuchtmittel zugesetzt. Diese setzen die Oberflächenspannung des Feuchtmittels herab, was ebenso zu einer verbesserten Benetzung der Oberfläche des Druckträgers führt. In diesem 15 Zusammenhang wird auf die Literatur Teschner, H.: Offsettechnik, 5. Auflage, Fellbach, Fachschriften-Verlag 1983, S. 193 - 202 und S. 350, verwiesen.

Aus der US-A-5,067,404 ist ein Druckverfahren bekannt, bei dem auf der Oberfläche des Druckformats ein Feuchtmittel aufgebracht wird. Das Feuchtmittel wird durch selektives Aufbringen von Strahlungsenergie in Bildbereichen verdampft. Die wasserfreien Bereiche bilden später die farbtragenden Bereiche, die an einer Entwicklungseinheit vorbeigeführt werden und mittels eines Farbdampfes eingefärbt werden. Zum Erzeugen des strukturierten Feuchtmittelfilms sind energieintensive partielle Verdampfungsvorgänge erforderlich.

30

35

Weiterhin wird auf die Patentdokumente WO 97/36746 und WO 98/32608 verwiesen. Bei dem in der WO 97/36746 beschriebenen Verfahren wird das Feuchmittel durch Verdampfen eines diskreten Wasservolumens erzeugt, das auf der Oberfläche des Druckträgers kondensiert. Gemäß der WO 98/32608 und der daraus hervorgegangenen US-A-6,295,928 wird ein kontinuierlicher Eisfilm aufgebracht und struktu-

10

15

20

riert. In beiden Fällen muß lokal hohe thermische Energie zur Strukturierung angewandt werden. Die vorgenannten Dokumente US-A-5,067,404, WO 98/32608 (US-A-6,295,928) und WO 97/36746 derselben Anmelderin werden hiermit durch Bezugnahme in den Offenbarungsbereich der vorliegenden Patentanmeldung einbezogen.

Aus der DE-A-10132204 (nicht vorveröffentlicht) derselben Anmelderin wird ein CTP-Verfahren (Computer-To-Press-Verfahren) beschrieben, wobei auf derselben Oberfläche des Druckträgers mehrfach Strukturierungsprozesse durchgeführt werden können. Die Oberfläche eines Druckträgers wird mit einer farbabstoßenden oder farbanziehenden Schicht überzogen. In einem Strukturierungsprozess werden farbanziehende Bereiche und farbabstoßende Bereiche entsprechend der Struktur des zu druckenden Druckbildes erzeugt. Die farbanziehenden Bereiche werden dann mit Farbe eingefärbt. Vor einem neuen Strukturierungsprozess wird die Oberfläche des Druckträgers gereinigt und erneut mit einer farbabstoßenden oder farbanziehenden Schicht überzogen. Als Schicht wird eine Feuchtmittelschicht oder eine Eisschicht verwendet. Dieses Patentdokument DE-A-10 132 204 wird hiermit durch Bezugnahme in den Offenbarungsgehalt der vorliegenden Patentanmeldung einbezogen.

25

30

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Druckverfahren und eine Druckeinrichtung anzugeben, das bzw. die für den Digitaldruck mit wechselnden Druckbildern auf demselben Druckträger einfach aufgebaut ist und eine hohe Druckqualität ermöglicht.

Diese Aufgabe wird für ein Verfahren durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

35 Gemäß der Erfindung wird auf der zum Drucken nutzbaren Oberfläche eines Druckträgers eine hydrophile Schicht in einer molekularen Schichtdicke erzeugt. Vor dem Aufbringen

10

20

35

einer Feuchtmittelschicht wird die hydrophile Schicht in einem Strukturierungsprozeß beeinflußt, so daß hydrophile Bereiche und hydrophobe Bereiche entsprechend der Struktur des zu druckenden Druckbildes erzeugt werden. Beim nachfolgenden Aufbringen einer Feuchtmittelschicht lagert sich ein Feuchtmittelfilm nur an den hydrophilen Bereichen an, so daß farbanziehende Bereiche und farbabstoßende Bereiche entsprechend der vorgenommenen Strukturierung entstehen. Nach dem Umdrucken und einer Reinigung kann dieselbe Oberfläche des Druckträgers erneut strukturiert und gegebenenfalls mit einem geänderten Druckbild versehen werden.

Durch die Erfindung wird der Aufwand beim Strukturieren vermindert. Die benötigte Energie, um eine hydrophile

15 Schicht zu strukturieren ist gegenüber der Strukturierung einer Feuchtmittelschicht verringert. Demgemäß ist der benötigte Hardwareaufwand verringert.

Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird eine Druckeinrichtung angegeben, durch die das genannte Verfahren realisiert werden kann. In den abhängigen Ansprüchen zum Verfahren und zur Druckeinrichtung sind vorteilhafte Ausführungsbeispiele angegeben.

Es ist anzumerken, daß in der weiteren Beschreibung häufig der Begriff farbabstoßende oder farbaufnehmende Schicht vorkommt. Diese Schicht ist an die aufzubringende Farbe angepaßt. Zum Beispiel bei einer wasserhaltigen Feuchtmittelschicht und einer ölhaltigen Farbe ist die Feuchtmittelschicht farbabstoßend. Ist die Farbe jedoch wasserhaltig, so ist diese Feuchtmittelschicht farbanziehend. In der Praxis kommen überwiegend ölhaltige Farben zum Einsatz, so daß eine wasserhaltige Feuchtmittelschicht farbabstoßend ist.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden im folgenden anhand der Zeichnung erläutert. Darin zeigt:

. 5	Figur	1	eine Prinzipdarstellung einer Druck- einrichtung, bei der eine Ten- sidschicht aufgebracht wird,
	Figur	2	schematisch einen Querschnitt durch den Druckträger vor und nach der Strukturierung durch einen Laser- strahl,
10	Figur	3	ein Ausführungsbeispiel, bei dem eine hydrophilisierte Schicht strukturiert wird,
15	Figur	4	ein Ausführungsbeispiel, bei dem eine aufgetragene hydrophile Schicht strukturiert wird,
20	Figur	5	einen schematischen Querschnitt durch den Druckträger vor und nach der Strukturierung der hydrophilen Schicht,
25	Figur	6	ein Ausführungsbeispiel, bei dem die Hydrophilisierung durch eine Koro- naentladung erfolgt,
	Figur	7	einen Querschnitt durch eine isolierte Elektrode,
30	Figur	8	eine Anordnung bei einem Kunststoff- Druckträger,
35	Figur	9	ein Beispiel für eine indirekte Koro- naentladung, und

WO 03/070461

- 7 -

Figur 10

eine Druckeinrichtung mit einer Regelung der Feuchtmittel-Schichtstärke.

PCT/EP03/01451

In Figur 1 ist in einer Prinzipdarstellung eine Druckeinrichtung dargestellt, die ähnlich aufgebaut ist, wie sie in der US-A-5,067,404 derselben Anmelderin beschrieben ist. Ein Druckträger 10, im vorliegenden Fall ein endloses Band, wird durch eine Vorbehandlungsvorrichtung 12 ge-10 führt, die eine Schöpfwalze 14 und eine Auftragswalze 16 enthält. Die Schöpfwalze 14 taucht in eine in einem Behälter 13 enthaltene Flüssigkeit ein, die eine benetzungsfördernde Substanz enthält. Auf die Oberfläche des Druckträgers 10 wird über die Auftragswalze 16 diese Substanz, die Tensid enthält, in einer molekularen Schichtdicke aufge-15 tragen. Die Schichtdicke ist typischerweise kleiner als 0,1 um. Die Oberfläche des Druckträgers 10 wird dann in Pfeilrichtung P1 zu einem Feuchtwerk 18 geführt, der über eine Schöpfwalze 20 und eine Auftragswalze 22 ein farbabstoßendes oder farbanziehendes Feuchtmittel, zum Beispiel 20 Wasser, aus einem Feuchtmittelvorratsbehälter 24 auf die Oberfläche des Druckträgers 10 aufträgt. Grundsätzlich können auch andere Feuchtmittel als Wasser verwendet werden. Der Auftrag der Feuchtmittelschicht kann auch durch andere Verfahren erfolgen, beispielsweise durch Dampfen 25 oder Sprühen. Die druckaktive Oberfläche des Druckträgers 10 wird vollkommen mit dieser Feuchtmittelschicht versehen. Die Feuchtmittelschicht hat typischerweise eine Schichtdicke kleiner als 1 µm.

30

35

Die im allgemeinen farbabstoßende Feuchtmittelschicht wird danach durch eine Bilderzeugungsvorrichtung 26 strukturiert. Im vorliegenden Fall wird hierzu Laserstrahlung 28 verwendet. Bei diesem Strukturierungsprozess werden farbanziehende Bereiche und farbabstoßende Bereiche entsprechend der Struktur des zu druckenden Druckbildes erzeugt. Anschließend gelangt die strukturierte Feuchtmittelschicht

10

15

20

25

zu einem Farbwerk 30, welches mit Hilfe der Walzen 32, 34, 36 Farbe aus einem Vorratsbehälter 38 auf die Oberfläche des Druckträgers 10 überträgt. Die ölhaltige Farbe lagert sich an Bereichen ohne wasserhaltiges Feuchtmittel an. Es wird darauf hingewiesen, daß die Farbe auch durch Sprühen, Rakeln oder Kondensieren auf die Oberfläche des Druckträgers 10 übertragen werden kann.

Beim Weitertransport des Druckträgers 10 erfolgt ein Umdruck auf ein Trägermaterial 40, im allgemeinen eine Papierbahn. Zum Umdrucken wird das Trägermaterial 40 zwischen zwei Walzen 42, 44 hindurchgeführt. Beim Umdruckprozess können zwischen der Walze 42 und dem Druckträger 10 ein Gummituchzylinder (nicht dargestellt) und weitere Zwischenzylinder geschaltet werden, die eine Farbspaltung bewirken, wie dies aus dem Bereich der Offset-Druckverfahren an sich bekannt ist.

Beim weiteren Transport des Druckträgers 10 wird die Oberfläche des Druckträgers 10 in einer Reinigungsstation 46
gereinigt. Hierbei werden die Farbreste sowie auch die Reste der Tensidschicht entfernt. Die Reinigungsstation 46
enthält eine Bürste 48 und eine Wischlippe 50, welche mit
der Oberfläche des Druckträgers 10 in Kontakt gebracht
werden. Weiterhin kann das Reinigen durch Verwendung von
Ultraschall, Hochdruckflüssigkeit und/oder Dampf unterstützt werden. Die Reinigung kann auch unter Einsatz von
Reinigungsflüssigkeiten und/oder Lösungsmitteln erfolgen.

Anschließend kann ein neuer Auftrag der benetzungsfördernden Substanz, z.B. ein Tensidauftrag, und ein Feuchtmittelauftrag sowie eine erneute Strukturierung erfolgen. Auf diese Weise kann bei jedem Umlauf des Druckträgers 10 ein neues Druckbild gedruckt werden. Es ist jedoch auch möglich, dasselbe Druckbild mehrfach zu drucken. Die Reinigungsvorrichtung 46, die Vorrichtung 12 und die Vorrichtung 26 werden dann inaktiv geschaltet. Das noch in Farb-

resten vorhandene Druckbild wird dann durch das Farbwerk 30 erneut eingefärbt und umgedruckt. Bei dieser Betriebsart kann also eine Vielzahl gleicher Druckbilder gedruckt werden.

5

10

15

20

Figur 2 zeigt schematisch einen Querschnitt durch den Druckträger 10 vor und nach der Strukturierung mit Hilfe des Laserstrahls 28. Gemäß der Erfindung wird die Benetzung durch den Auftrag einer benetzungsfördernden Substanz auf die Druckträgeroberfläche 10 gefördert. Dies geschieht innerhalb des Druckzyklus vor dem Auftrag des farbabstoßenden Feuchtmittels. Die benetzungsfördernde Substanz läßt sich bedingt durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften als extrem dünne Schicht von wenigen Moleküllagen, vorzugsweise kleiner als 0,1µm, auf die Oberfläche auftragen. Diese Schicht reicht aus, um an ihrer freien Oberfläche die Benetzung mit dem farbabstoßenden Feuchtmittel zu begünstigen, so daß dieses ebenfalls als sehr dünne Schicht 54, vorzugsweise kleiner als 1 μm, aufgetragen werden kann. Der weiterführende Druckprozess wird durch die geringe Menge der benetzungsfördernden Substanz, in diesem Fall eine Tensidschicht 52, nicht beeinträchtigt. Sie kann durch den im Druckzyklus integrierten Reinigungsprozess leicht wieder beseitigt werden.

25

30

35

Vorteile ergeben sich vor allem im Bereich des digitalen Flachdrucks bzw. Offsetdrucks, d.h. einem Flachdruckverfahren bzw. Offsetdruckverfahren mit wechselnder Druckinformation von Druckzyklus zu Druckzyklus. Durch die benetzungsfördernde Schicht 52 kann auf die sonst übliche aufgerauhte, poröse Druckplattenoberfläche verzichtet werden. Stattdessen ist eine glatte Oberfläche des Druckträgers 10 möglich, die mit deutlich geringerem Aufwand zu reinigen ist. Ein schneller und stabiler Reinigungsvorgang ist für ein derartiges digitales Flachdruckverfahren bzw. Offsetdruckverfahren unabdingbar und ein entscheidender Faktor für dessen Effektivität. Demgemäß hat die Oberfläche des

Druckträgers 10 eine Rauhheit, die kleiner ist als die beim Standard-Offsetdruckverfahren verwendete Rauhheit. Typischerweise liegt die mittlere Rauhtiefe  $R_z$  kleiner als 10  $\mu$ m, vorzugsweise kleiner als 5  $\mu$ m. Als Mittenrauhwert  $R_a$  ausgedrückt, liegt der Rauhheitswert im Bereich kleiner als 2  $\mu$ m, vorzugsweise kleiner als 1  $\mu$ m.

Eine Veränderung in der molekularen bzw. atomaren Struktur des Materials des Druckträgers sowie eine permanente und fest mit der Oberfläche des Druckträgers verankerte benetzungsfördernde Schicht ist nicht notwendig. Die hier vorgeschlagene zusätzlich aufgebrachte benetzungsfördernde Substanz, beispielsweise die Tensidschicht 52, entfaltet bereits bei geringsten Mengen ihre benetzungsfördernde Wirkung. Demgemäß ist ihr Einfluss auf die Eigenschaften des Druckträgers 10 in vielerlei Hinsicht vernachlässigbar. Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus dem nun möglichen Verzicht auf die beim Offsetdruck in Feuchtmitteln üblicherweise vorhandenen benetzungsfördernden Zusätze.

20

25

5

10

15

Gemäß der Figur 2 wird durch den Laserstrahl 28 die Feuchtmittelschicht 54 und die Tensidschicht 52 entsprechend der geforderten Bildstruktur entfernt. Diese Bereiche werden dann durch das Farbwerk 30 mit Farbe eingefärbt. Aufgrund der sehr glatten Oberfläche des Druckträgers 10 ist die Reinigung erleichtert, wobei die Tensidschicht 52 wieder vollständig entfernt wird. Weiterhin ist der Verschleiss der Oberfläche des Druckträgers 10 vermindert.

30

35

In den folgenden Figuren werden funktionsgleiche Elemente gleich bezeichnet. Die Figuren 3, 4 und 5 zeigen ein weiteres Ausführungsbeispiel der Erfindung. In Figur 3 erfolgt im Unterschied zum Ausführungsbeispiel nach Figur 1 vor dem Auftrag der farbabstoßenden oder farbanziehenden Schicht auf der nutzbaren Oberfläche des Druckträgers eine Strukturierung einer hydrophilen Schicht mit einer moleku-



laren Schichtdicke. Beim vorliegenden Beispiel wird eine Dampfvorrichtung 60 verwendet, die die Oberfläche des Druckträgers 10 mit heißem Wasserdampf beaufschlagt. Der Druckträger 10 ist an seiner Oberfläche mit einer SiO2-Beschichtung versehen. Nach der Dampfbehandlung wird der Druckträger 10 durch eine Absaugvorrichtung 62 getrocknet. Der heiße Wasserdampf erzeugt an der äußeren Oberfläche eine hydrophile Molekülstruktur, z.B SiOH.

10 Nach der anschließenden Strukturierung durch die Strukturierungsvorrichtung 26 mittels Laserstrahlung 28 entstehen hydrophile Bereiche und hydrophobe Bereiche entsprechend der Struktur des zu druckenden Druckbildes. Durch das nachgeschaltete Feuchtwerk 18 wird die gesamte nutzbare 15 Oberfläche des Druckträgers 10 mit einer Feuchtmittelschicht in Kontakt gebracht, wobei sich das Feuchtmittel nur an den hydrophilen Bereichen anlagert, so daß farbanziehende Bereiche und farbabstoßende Bereiche entsprechend der vorgenommenen Strukturierung entstehen. Anschließend 20 erfolgt ein Farbauftrag durch das Farbwerk 30, wobei sich die ölhaltige Farbe an Bereichen ohne wasserhaltiges Feuchtmittel anlagert. Anschließend erfolgt das Umdrucken des Druckbildes auf das Trägermaterial 40.

Nach dem Weitertransport des Druckträgers 10 wird seine Oberfläche in einer Reinigungsstation 46 gereinigt. Es werden die Farbreste sowie auch die Reste einer eventuellen benetzungsfördernden Substanz entfernt. Anschließend kann ein neuer Strukturierungsprozeß erfolgen.

30

35

Bei dem vorliegenden Beispiel nach Figur 3 wird die hydrophile Schicht auf der Oberfläche des Druckträgers 10 entsprechend dem Druckbild strukturiert. Die hydrophile Schicht ist extrem dünn und beträgt nur einige Nanometer, typischerweise kleiner 4 nm. Sie kann daher mit sehr geringem Energieaufwand während eines Druckzyklus strukturiert werden, wobei die hydrophile Molekularschicht ver-

10

15

20

25

30

35

schwindet. Anschließend erfolgt der Feuchtmittelauftrag, der nur auf den nicht hydrophilen Bereichen einen Feuchtigkeitsfilm erzeugt. Einfärben und Umdrucken erfolgt nach den beschriebenen bekannten Prinzipien des Flachdrucks bzw. Offset-Drucks. Nach der Reinigung, bei der neben den Farbresten auch die hydrophile Schicht entfernt werden kann, jedoch nicht unbedingt entfernt werden muß, kann der Druckzyklus von neuem beginnen. Die hydrophile Schicht wird regeneriert oder neu aufgetragen und anschließend wird die hydrophile Schicht entsprechend den neuen Bilddaten strukturiert.

Beim Beispiel nach Figur 3 erfolgt das Erzeugen der hydrophilen Schicht durch Aktivieren der Oberfläche des Druckträgers und durch eine geeignete Änderung der äußeren molekularen Oberflächenstruktur. Beispielsweise kann dies durch den Einsatz chemischer Aktivatoren, reaktiver Gase und/oder einer geeigneten Energiezufuhr ermöglicht werden. Neben der Verwendung von Wasserdampf wie im Beispiel nach Figur 3 kann auch durch Einwirken von heißem Wasser und durch Laugen, wie z.B. NaOH, eine hydrophile SiOH-Struktur an der Oberfläche ausgebildet werden. Der Druckträger ist hierzu mit einer SiO2-Beschichtung zu versehen. Es ist auch möglich, daß der Druckträger ein Aktivatorbad durchläuft, um eine Hydrophilisierung der Oberfläche zu erzeugen. Möglich ist auch der Auftrag eines Aktivators über ein Düsensystem. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, durch Beflammen der Oberfläche des Druckträgers 10 die hydrophile Schicht zu erzeugen. Auch hierbei entstehen benetzungsfördernde Oberflächenstrukturen in einer molekularen Schichtstärke.

Eine vorteilhafte Anordnung ist die Kombination der Hydrophilisierung mit der Reinigung. So kann z.B. sowohl die reinigende als auch die hydrophilisierende Wirkung eines heißen Wasserstrahls bzw. eines heißen Wasserdampfstrahls genutzt werden. Die Reinigung und die Erzeugung der hydro-

10

15

25

30

35

philen Schicht werden dann in einem einzigen Prozeßschritt durchgeführt.

In Figur 4 ist eine weitere Variante dargestellt. Hierbei wird zum Erzeugen der hydrophilen Schicht eine benetzungsfördernde Substanz auf die Oberfläche des Druckträgers aufgetragen. Beispielsweise kann die bei der Ausführungsform nach Figur 1 beschriebene Vorbehandlungsvorrichtung 12 genutzt werden. Mit Hilfe der Schöpfwalze 14 und der Auftragswalze 16 kann aus dem Behälter 13 eine Flüssigkeit aufgetragen werden, die eine benetzungsfördernde Substanz, z.B. ein Tensid enthält, in einer molekularen Schichtdicke aufgetragen werden. Auch hier ist die Schichtdicke typischerweise kleiner als 0,1 µm. Als weitere benetzungsfördernde Substanz kommen auch Alkohole in Betracht. Der Auftrag kann alternativ auch durch Aufrakeln, Aufsprühen und Aufdampfen erfolgen.

Aufgrund der sehr dünnen hydrophilen Schicht in molekula-20 rer Schichtstärke kann das partielle Entfernen dieser hydrophilen Schicht durch lokale thermische Energiezuführung erfolgen. Aufgrund der geringen Schichtdicke kann der Energieaufwand gering sein. Neben der in den Figuren 3 und 4 verwendeten Laserstrahlung 28 können auch Laserdioden, LEDs, LED-Kämme oder Heizelemente eingesetzt werden.

Auch bei dem Beispiel nach den Figuren 3 und 4 kann je Umlauf des Druckträgers 10 eine erneute Strukturierung erfolgen, wodurch je Umlauf ein neues Druckbild gedruckt wird. Es ist jedoch auch möglich, wie beim Beispiel nach Figur 1, dasselbe Druckbild mehrfach zu drucken, wobei das vorhandene Druckbild durch das Farbwerk 30 erneut eingefärbt und umgedruckt wird. Die Vorrichtungen für das Neustrukturieren sind dann inaktiv geschaltet.

Figur 5 zeigt einen Querschnitt durch den Druckträger 10 vor und nach der Strukturierung durch den Laserstrahl 28

15

20

25

30

35

für das Beispiel nach Figur 4. Die Oberfläche des Druckträgers 10 ist sehr glatt, wie dies auch bei den vorherigen Beispielen der Fall ist. Die dünne Tensidschicht 52 wird durch den Laserstrahl 28 strukturiert, d.h. es werden hydrophile Bereiche 68 und hydrophobe Bereiche 64 erzeugt. Durch das Feuchtwerk 18 wird ein dünner wasserhaltiger Feuchtfilm nur auf die hydrophilen Bereiche aufgetragen. Die Bereiche 64 werden dann durch das Farbwerk 30 mit einer ölhaltigen Farbe eingefärbt, die von dem Feuchtmittel 54 im Bereich der hydrophilen Bereiche 68 abgestoßen wird.

Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele nach den Figuren 6 bis 9 beschreiben die Hydrophilisierung der Oberfläche des Druckträgers 10 durch Beaufschlagen mit freien Ionen. Diese Ausführungsbeispiele können auch mit dem Beispiel nach Figur 3 kombiniert werden.

Um eine gute Benetzung mit dem im allgemeinen farbabstoßenden Feuchtmittelfilm zu gewährleisten, muß die Oberflächenenergie des Druckträgers 10 mindestens so hoch wie die Oberflächenspannung des Feuchtmittelfilms sein. Dies bedeutet, daß der Wert des Kontaktwinkels zwischen der Oberfläche des Druckträgers 10 und dem Feuchtmittel einen Wert unterhalb von 90° annehmen muß. In der Praxis ist es erforderlich, daß ein Kontaktwinkel von < 25° erreicht werden muß, um den gefordertén Flüssigkeitsfilm mit einer Dicke von ca. 1 µm zu erzeugen. Dies stellt eine hohe Anforderung an die Oberflächenenergie des Druckträgers, der, vor allem dann, wenn man den extrem hohen Oberflächenspannungswert von Wasser, nämlich 72 mN/M, als Basis des farbabstoßenden Feuchtmittels berücksichtigt. Kunststoff-Druckträger oder metallische Druckträger können dies ohne weitere Maßnahmen, wie z.B. Aufrauhen, Aufbringen von Tensiden, Erzeugung von Mikrokapillaren etc., nicht leisten. Beispielsweise beträgt der Kontaktwinkel von Wasser zu Polyimid oder Polycarbonat ca. 75°. Selbst Metalloberflächen, die in ihrer reinsten Form sehr hohe Oberflächenenergien und somit kleinste Kontaktwinkel aufweisen, zeigen unter normalen Umgebungsbedingungen relativ hydrophobes Verhalten. Dies hängt wesentlich mit der an Metalloberflächen wirksamen Oxidationsschicht zusammen, die sich unter Normalbedingungen stets ausbildet. Auch geringste Verunreinigungen wirken sich in diesem Zusammenhang negativ für die gewünschte Oberflächenenergie aus. Kontaktwinkel von über 70° sind hiermit in der Praxis häufig anzutreffen.

10

15

20

25

30

35

Beim Beispiel nach der Figur 6 wird zur Hydrophilisierung eine Koronabehandlung der Oberfläche des Druckträgers 10 vorgenommen. Ein Hochspannungsgenerator 70 erzeugt eine Wechselspannung im Bereich von 10 bis 30 kV, vorzugsweise im Bereich von 15 bis 20 kV, bei einer Frequenz von 10 bis 40 kHz, vorzugsweise im Bereich von 15 bis 25 kHz. Ein Ausgangsanschluß des Hochspannungsgenerators 70 wird mit einer isolierten Elektrode 72 verbunden. Der andere Ausgangsanschluß wird im vorliegenden Fall eines metallischen Druckträgers 10 an einen Schleifkontakt 74 gelegt, der mit dem Druckträger 10 verbunden ist.

Die relativ hohe Spannung an der Elektrode 72 führt zur Ionisation der Luft. Es entsteht eine Koronaentladung, wobei die Oberfläche des Druckträgers 10 mit freien Ionen beschossen wird. Bei einer Kunststoffoberfläche führt dies neben einer Reinigungswirkung, bei der typischerweise organische Verunreinigungen wie Fett, Öl, Wachs etc. entfernt werden, zur Entstehung freier Radikale an der Oberfläche, die im Zusammenhang mit Sauerstoff stark hydrophile Funktionsgruppen bilden. Hierbei handelt es sich vor allem um Carbonylgruppen (-C=O-), Carboxylgruppen (HOOC-), Hydroperoxidgruppen (HOO-) und Hydroxylgruppen (HO-). Bei metallischen Druckträgern steht der Reinigungseffekt im Vordergrund, wobei durch Entfettung der Oberfläche und Beseitigung der Oxidschicht eine Erhöhung der Oberflächennenergie und somit eine Reaktivierung der hydrophilen Ei-

genschaften von Metallen erreicht wird. Auf diese Weise sind Kontaktwinkel zu Wasser von bis unter 20° bei Kunststoffoberflächen und bei Metalloberflächen erreichbar. Die Koronabehandlung verändert zuvor die physikalischen Ober-5 flächeneigenschaften des Trägers, jedoch nicht seine mechanischen Eigenschaften. Es sind keine sichtbaren Veränderungen z.B. mit einem Rasterelektronen-Mikroskop nachweisbar. Durch Variation der Höhe der Spannung bzw. der Frequenz des Hochspannungsgenerators läßt sich die Wirkung auf die Oberfläche des Druckträgers 10 beeinflussen und auf das jeweilige Trägermaterial abstimmen. Die Hydrophilisierung kann durch Zuführung von Prozeßgasen, vorzugsweise Sauerstoff oder Stickstoff, verbessert werden.

- In Figur 6 wird wie beim Beispiel nach Figur 1 auf die hy-15 drophilisierte Oberfläche des Druckträgers 10 im Feuchtwerk 18 ein Feuchtmittel aufgetragen; anschließend erfolgt eine Strukturierung mit Hilfe von Laserstrahlung 28. Die strukturierte Feuchtmittelschicht wird durch das Farbwerk 30 eingefärbt und die Farbe später auf das Trägermaterial 20 40 umgedruckt. In der Reinigungsstation 46 werden Farbreste entfernt. Da die Oberfläche des Druckträgers 10 ebenfalls wie bei den bisherigen Beispiel sehr glatt ist, ist der Reinigungsprozeß einfach und mit hoher Effektivität zu realisieren. Im Anschluß kann der zyklische Druckprozeß 25 von neuem starten. Alternātiv kann eine Neustrukturierung auch entfallen und das bisherige Druckbild wird erneut eingefärbt und umgedruckt.
- Figur 7 zeigt die isolierte Elektrode 72. Ein metallischer 30 Kern 76 ist von einem Keramikmantel 78 umgeben. Bei einem derartigen Aufbau werden elektrische Überschläge verhindert. Dies ist vor allem dann vorteilhaft, wenn als Druckträger 10 Metall verwendet wird. Alternativ kann die Isolation auch durch einen Kunststoffmantel erzeugt werden. 35

10

15

20

25

30

35

Figur 8 zeigt den Aufbau bei einem Druckträger 10 aus Kunststoff. Eine Elektrodenplatte 80 ist auf der Seite des Druckträgers 10 angeordnet, die der Elektrode 72 gegenüber liegt. Die Elektrode 72 kann ohne Isolation ausgeführt sein.

Figur 9 zeigt ein Hydrophilisierungsverfahren mit einer indirekten Koronabehandlung. Die Ausgangsanschlüsse des Hochspannungsgenerators 70 sind mit zwei Elektroden 82, 84 verbunden, die oberhalb des Druckträgers 10 angeordnet sind. Die durch die Hochspannung erzeugten elektrischen Entladungen zwischen den beiden Elektroden 82, 84 erzeugen Ionen, die durch einen Luftstrom oder Prozeßgasstrom auf die Oberfläche des Druckträgers 10 geleitet werden und hier die benetzungsfördernde Wirkung entfalten. Zur Erzeugung der Strömung wird ein Gebläse 86 verwendet.

Alternativ kann auch eine Niederdruckplasmabehandlung eingesetzt werden, die die Oberflächenenergie an der Oberfläche des Druckträgers 10 erhöht. Hierbei wird unter Vakuumbedingungen, beispielsweise im Bereich von 0,3 bis 20 mbar, eine Hochspannungsentladung erzeugt, durch die Prozeßgas ionisiert und in den Plasmazustand versetzt wird. Dieses Plasma tritt mit der Oberfläche des Druckträgers 10 in Kontakt. Die Wirkung des Plasmas ist mit der Wirkung der Koronabehandlung zu vergleichen.

Mithilfe des in den Figuren 6 bis 9 beschriebenen Hydrophilisierungsprozesses wird eine erhebliche Erhöhung der Oberflächenenergie erreicht, die einen sehr dünnen Auftrag des farbabstoßenden Feuchtmittels ermöglicht. Die Schichtstärke liegt typischerweise im Bereich von 1  $\mu$ m.

Durch das beschriebene Hydrophilisierungsverfahren ergeben sich verschiedene Vorteile. Es kann auf die aufgerauhte poröse Druckplattenoberfläche wie beim Standard-Offest-Druckverfahren verzichtet werden. Stattdessen ist eine

sehr glatte Oberfläche möglich, deren Rauhheitsbereich sehr niedrig ist, beispielsweise in einem Bereich des Mittenrauhwerts  $R_a < 1~\mu m$ . Dadurch ist ein schneller und stabiler Reinigungsvorgang für die Oberfläche möglich. Für den beschriebenen Druckprozeß ist weder eine permanente Veränderung in der molekularen bzw. atomaren Struktur des Materials des Druckträgers noch eine permanente und fest mit dem Druckträger verankerte benetzungsfördernde Schicht notwendig. Durch den beschriebenen Hydrophilisierungsprozeß kann der Druckträger ohne Rücksichtnahme auf die Oberflächenenergie hinsichtlich weiterer Anforderungen optimiert werden.

Der beschriebene Hydrophilisierungsprozeß erlaubt ferner den Verzicht auf die im Offset-Druck für Feuchtmittel verwendeten benetzungsfördernden Zusätze. Ein weiterer Auftrag zusätzlicher benetzungsfördernder Substanzen ist nicht mehr erforderlich. Dies vermeidet eine relativ komplizierte Prozeßführung und reduziert den Mehraufwand an Verbrauchsstoffen. Ein weiterer Vorteil liegt auch in der Reinigungswirkung des Hydrophilisierungsverfahrens. Es unterstützt den für das digitale Druckverfahren notwendigen Reinigungsprozeß und reduziert somit weiter den erforderlichen Hardwareaufwand.

25

30

35

10

15

20

Figur 10 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel. Im Offset-Druck und insbesondere bei den digitalen Verfahren, beispielsweise nach der US-A-5,067,404 und US-A-6,295,928 derselben Anmelderin, spielt die konstante und genau definierte Dicke der Feuchtmittelschicht auf der Oberfläche des Druckträgers eine entscheidende Rolle für die Stabilität und die Effizienz des Druckverfahrens. Gemäß dem Beispiel nach Figur 10 wird eine Druckeinrichtung beschrieben, die einen definierten, steuerbaren und regelbaren sehr dünnen Auftrag des Feuchtmittels gestattet und überwacht. Beim standardisierten Offset-Druckverfahren wird in der Regel ein Feuchtwerk bestehend aus einer Anzahl rotie-

render Walzen für den Auftrag des Feuchtmittels benutzt... Zusammen mit einer aufgerauhten oder porösen gut Wasser führenden Druckplatte ergibt sich ein für den Standard-Offset-Druck ausreichend stabiler Wasserfilm. Die Feuchtmittelmenge und die Dicke der Feuchtmittelschicht läßt 5 sich z.B. über die Zustellung bestimmter Walzen zueinander oder die Geschwindigkeit der Schöpfwalze einstellen. Hierbei führt die Speicherwirkung des Feuchtwerks und auch die der Druckplatte zu einer stark verzögernden Reaktion auf Einstellmaßnahmen. Für die Erzeugung eines hinreichend 10 stabilen Wasserfilms sind jedoch die aufgerauhten, stark Wasser speichernden Druckplatten unbedingt erforderlich. Aus dem Stand der Technik ist es auch bekannt, durch Abkühlen der Druckplatte und der daraus folgenden Kondensation der Luftfeuchtigkeit auf der Druckplatte einen sehr 15 dünnen Wasserfilm zu erzeugen. Die Dicke des Wasserfilms ist jedoch stark von den Umgebungsbedingungen, wie Luftfeuchte und Temperatur, abhängig und ist über längere Zeit kaum konstant zu halten.

20

Beim Ausführungsbeispiel nach Figur 10 wird ein Aufbau verwendet, der ähnlich dem in der eingangs erwähnten DE-A-101 32 204 beschriebenen Aufbau ist, welches ein CTP-Verfahren (Computer-To-Press-Verfahren) realisiert.

25

30

35

Die in Figur 10 gezeigte Druckeinrichtung erlaubt es, auf derselben Oberfläche des zylindrischen Druckträgers 10 unterschiedliche Druckbilder zu erzeugen. Die Druckeinrichtung enthält das Farbwerk 30, mit mehreren Walzen, durch die ölhaltige Farbe aus dem Vorratsbehälter 38 auf die Oberfläche des Druckträgers 10 übertragen wird. Die eingefärbte Oberfläche des Druckträgers 10 überträgt die Farbe auf einen Gummituchzylinder 90. Von dort gelangt die Farbe auf die Papierbahn 40, die durch den Gegendruckzylinder 42 gegen den Gummituchzylinder 90 gedrückt wird.

10

15

20 .

25

30

35

Das Feuchtwerk 18 überträgt über drei Walzen Feuchtmittel, z.B. Wasser, aus dem Feuchtmittelvorratsbehälter 24 auf die Oberfläche des Druckträgers 10. Vor dem Auftragen der Feuchtmittelschicht kann die Oberfläche des Druckträgers 10 unter Verwendung von Netzmitteln und/oder Tensiden oder durch eine Korona- und/oder Plasma-Behandlung in einen hydrophileren Zustand gebracht werden, wie dies weiter oben bereits beschrieben worden ist. Im weiteren Verlauf wird die Feuchtmittelschicht durch Energiezufuhr mittels eines Laserstrahls 28 selektiv entfernt und es entsteht die gewünschte Bildstruktur. Wie erwähnt, erfolgt danach die Einfärbung durch das Farbwerk 30 an den farbanziehenden Bereichen der Strukturierung. Nach dem Strukturieren kann die Farbe mithilfe einer Fixiereinrichtung 92 verfestigt werden.

Auch bei diesem Beispiel sind zwei Betriebsarten möglich. Bei einer ersten Betriebsart erfolgt vor einer erneuten Strukturierung der Oberfläche eine Vielzahl von Druckvorgängen. Das auf dem Druckträger 10 befindliche Druckbild wird je Druck einmal eingefärbt und umgedruckt, d.h. es erfolgt ein mehrfaches Einfärben des Druckbildes. In einer zweiten Betriebsart wird auf die Oberfläche des Druckträgers ein neues Druckbild aufgebracht. Davor ist die bisherige strukturierte farbabstoßende Schicht sowie die Farbreste zu entfernen, wofür die Reinigungsstation 46 vorgesehen ist. Diese Reinigungsstation kann an den Druckträger 10 gemäß dem Pfeil P2 herangeschwenkt und wieder von diesem weggeschwenkt werden. Weitere Einzelheiten des Aufbaus der Druckeinrichtung nach Figur 10 sind in der erwähnten DE-A-101 32 204 beschrieben.

In Transportrichtung P1 gesehen ist nach dem Feuchtwerk 18 eine Energiequelle 94 angeordnet, die Wärmeenergie an den Feuchtmittelfilm auf der Oberfläche des Druckträgers 10 abgibt. Mithilfe dieser Energie wird die Dicke der Feuchtmittelschicht verringert. In Transportrichtung gesehen ist

der Energiequelle ein Schichtdickenmeßgerät 96 nachgelagert. Dieses Schichtdickenmeßgerät 96 ermittelt die aktuelle Dicke des Feuchtmittelfilms und gibt ein der Dicke entsprechendes elektrisches Signal an eine Steuerung 98 ab. Die Steuerung 98 vergleicht die gemessene Ist-Dicke mit einer vorgegebenen Soll-Dicke. Bei einer Soll-Ist-Wert-Abweichung wird die Energiequelle 94 so angesteuert, daß die Dicke der Feuchtmittelschicht auf die gewünschte Soll-Dicke reduziert wird.

10

15

20

25

30

35

5

Das Schichtdickenmeßgerät 96 kann beispielsweise nach dem Triangulationsverfahren, dem Transmissionsverfahren oder dem kapazitiven Verfahren berührungslos arbeiten. Als Energiequelle 94 kommt eine oder mehrere IR-Lampen, Heizstrahler, Lasersysteme, Laserdioden oder Heizelemente in Betracht.

Das Zusammenwirken der Energiequelle 94, des Schichtdikkenmeßgeräts 96 und der Steuerung 98 kann derart sein, daß
lediglich eine Überwachungsfunktion vorgenommen wird. Wenn
die Schichtdicke einen vorgegebenen Soll-Wert überschreitet oder unterschreitet, so wird ein entsprechendes Warnsignal abgegeben und darauf hin die Energiezufuhr für die
Energiequelle 94 neu eingestellt. Die Energiequelle 94,
das Schichtdickenmeßgerät 96 und die Steuerung 98 können
jedoch auch zu einem Regelkreis zusammengeschlossen werden, bei dem die Energiequelle 94 so angesteuert wird, daß
bei einer Regelabweichung zwischen Ist-Wert und Soll-Wert
der Schichtdicke diese Regelabweichung minimiert und vorzugsweise auf Null geregelt wird.

Die Energiequelle 94 kann durch die Steuerung mithilfe einer analogen Spannungsregelung oder digital durch eine Pulsmodulation angesteuert werden, wie dies durch die Signalfolge 100 angedeutet ist.

10

15

20

25

30

Gemäß dem Beispiel nach Figur 10 wird in einem ersten Prozeßschritt über die nutzbare Breite des Druckträgers 10 ein dickenkonstanter Feuchtmittelfilm erzeugt, der in einem nachgelagerten zweiten Schritt definiert in seiner Schichtdicke verringert wird. Das Ergebnis ist eine gleichmäßige Feuchtmittelschicht mit definierter und sehr geringer Dicke. Die nachfolgende Strukturierung kann somit mit minimaler Energie und mit gleichbleibendem Ergebnis durchgeführt werden. Insgesamt wird somit die Druckqualität erhöht. Die Vorteile der gezeigten Druckeinrichtung liegen darin, daß eine unmittelbare Reaktion auf eine Veränderung der Schichtdicke der Feuchtmittelschicht erfolgen kann, daß eine bekannte und definierte Dicke der Feuchtmittelschicht eingestellt werden kann und daß extrem dünne Feuchtmittelschichten erzeugt werden können. Ferner kann die erforderliche Strukturierungsenergie insbesondere für digitale Druckverfahren minimiert werden.

Es sind zahlreiche weitere Variationen der vorbeschriebenen Ausführungsbeispiele möglich. Beispielsweise kann als Druckträger sowohl ein Endlosband als auch ein Zylinder verwendet werden. Der Umdruck auf das Trägermaterial kann direkt erfolgen oder unter Zwischenschaltung eines Gummituchzylinders bzw. weiteren Zwischenzylindern für eine Farbspaltung. Die Schichtdickenregelung gemäß dem Beispiel nach Figur 10 kann auch für die anderen Beispiele genutzt werden. Ebenso kann für die Beispiele nach den Figuren 1 bis 9 eine Fixierung der aufgetragenen Farbe mithilfe einer Fixiervorrichtung erfolgen. Weiterhin können die Reinigungsstation 46, das Feuchtwerk 18 und die Bilderzeugungsvorrichtung inaktiv und aktiv geschaltet werden, beispielsweise durch Verschwenken.

- 23 -



# Bezugszeichenliste

	10		Druckträger
	12		Vorbehandlungsvórrichtung
5	13		Behälter
	14		Schöpfwalze
	16		Auftragswalze
	18		Feuchtwerk
	20		Schöpfwalze
10	22		Auftragswalze
	24		Feuchtmittelvorratsbehälter
	26		Bilderzeugungsvorrichtung
	28		Laserstrahl
	30		Farbwerk
15	32,	34,	
	36		Walzen
	38		Vorratsbehälter
	40	•	Trägermaterial
	42,	44	Walzen
20	46		Reinigungsstation
	48		Bürste
	50		Wischlippe
	52		Tensidschicht
	54		Feuchtmittelschicht
25	60		Dampfvorrichtung
	62		Absaugvorrichtung
	64		hydrophobe Bereiche
	68		hydrophile Bereiche
	70		Hochspannungsgenerator
30	72		Elektrode
	74		Schleifkontakt
	76		metallischer Kern
	78		Keramikmantel
	80		Elektrodenplatte
35	82,	84	Elektrode
	86		Gebläse
	90		Gummituchzylinder

	92	Fixiereinrichtung
	94	Energiequelle
	96	Schichtdickenmeßgerät
	98	Steuerung
5	100	Signalfolge
	P1	Transportrichtung
	P2	Richtungspfeil

## Ansprüche

Verfahren zum Erzeugen eines Druckbildes auf einem
 Trägermaterial (40),

bei dem auf der zum Drucken nutzbaren Oberfläche eines Druckträgers (10) eine hydrophile Schicht (52) mit einer molekularen Schichtdicke erzeugt wird,

10

in einem Strukturierungsprozess hydrophile Bereiche (68) und hydrophobe Bereiche (64) entsprechend der Struktur des zu druckenden Druckbildes erzeugt werden,

15

20

auf die Oberfläche des Druckträgers (10) eine Feuchtmittelschicht (54) aufgetragen wird, wobei sich nur an den hydrophilen Bereichen (68) ein Feuchtmittelfilm (54) ausbildet, so daß farbanziehende Bereiche und farbabstoßende Bereiche entsprechend der vorgenommenen Strukturierung entstehen,

auf die Oberfläche Farbe aufgetragen wird, die an den farbanziehenden Bereichen (64) anhaftet und die von den farbabstoßenden Bereichen (68) nicht angenommen wird,

die aufgetragene Farbe im weiteren Verlauf auf das Trägermaterial (40) übertragen wird,

30

und bei dem vor einem neuen Strukturierungsprozeß die Oberfläche des Druckträgers (10) gereinigt und erneut eine hydrophile Schicht (52) erzeugt wird.

35 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die hydrophile Schicht (52) auf der Oberfläche des Druckträgers eine Dicke von kleiner 100 nm, vorzugsweise kleiner 10 nm

25

hat.

- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die hydrophile Schicht durch Aktivieren der Oberfläche erfolgt.
  - 4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem zum Aktivieren chemische Aktivatoren und/oder reaktive Gase verwendet werden und/oder eine Energiezufuhr erfolgt.
- 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Oberfläche des Druckträgers (10) eine SiO2-Schicht hat, die durch Einwirken von heißem Wasser, heißem Wasserdampf und/oder durch Laugen, vorzugsweise NaOH, eine hydrophile Schicht ausgebildet wird, die SiOH-Moleküle enthält.
- 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem durch Beflammen der Oberfläche des Druckträgers (10) die hydrophile Schicht erzeugt wird.
  - 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem zum Erzeugen der hydrophilen Schicht eine hydrophile Substanz (52) auf die Oberfläche des Druckträgers (10) aufgetragen wird.
    - 8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem als hydrophile Substanz Tenside oder Alkohole verwendet werden.
- 30 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, bei dem die hydrophile Substanz in einer Schichtdicke kleiner als 100 nm, vorzugsweise kleiner als 10 nm aufgetragen wird.
- 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, bei dem das Auftragen der hydrophilen Substanz durch Walzen, Rakeln, Aufsprühen erfolgt.

25

30

35

- 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Reinigung und die Erzeugung der hydrophilen Schicht in einem einzigen Prozesschritt erfolgt.
- 5 12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem zum Reinigen heißes Wasser und/oder Wasserdampf verwendet wird.
  - 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem zur Strukturierung Strahlung verwendet wird.
- 14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die Strahlung eines Lasersystems, eines Lasers, von Laserdioden, LEDs oder eines Laserdiodenarrays verwendet wird.
- 15 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem vor dem Übertragen der Farbe auf das Trägermaterial (40) eine Farbspaltung erfolgt.
- 16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
  20 bei dem die Oberfläche des Druckträgers (10) eine Zylindermantelfläche oder ein endloses Band ist.
  - 17. Einrichtung zum Erzeugen eines Druckbildes auf einem Trägermaterial (40),

bei der Mittel vorgesehen sind, durch die

auf der zum Drucken nutzbaren Oberfläche eines Druckträgers (10) eine hydrophile Schicht (52) mit einer molekularen Schichtdicke erzeugt wird,

in einem Strukturierungsprozess hydrophile Bereiche (68) und hydrophobe Bereiche (64) entsprechend der Struktur des zu druckenden Druckbildes erzeugt werden,

auf die Oberfläche des Druckträgers (10) eine Feucht-

10

35

mittelschicht (54) aufgetragen wird, wobei sich nur an den hydrophilen Bereichen (68) ein Feuchtmittelfilm (54) ausbildet, so daß farbanziehende Bereiche und farbabstoßende Bereiche entsprechend der vorgenommenen Strukturierung entstehen,

auf die Oberfläche Farbe aufgetragen wird, die an den farbanziehenden Bereichen (64) anhaftet und die von den farbabstoßenden Bereichen (68) nicht angenommen wird,

die aufgetragene Farbe im weiteren Verlauf auf das Trägermaterial (40) übertragen wird,

- und durch die vor einem neuen Strukturierungsprozeß die Oberfläche des Druckträgers (10) gereinigt und erneut eine hydrophile Schicht (52) erzeugt wird.
- 18. Einrichtung nach Anspruch 17, bei der die hydrophile
  20 Schicht (52) auf der Oberfläche des Druckträgers eine
  Dicke von kleiner 100 nm, vorzugsweise kleiner 10 nm
  hat.
- 19. Einrichtung nach Anspruch 17 oder 18, bei der die hydrophile Schicht durch Aktivieren der Oberfläche erfolgt.
- 20. Einrichtung nach Anspruch 19, bei der zum Aktivieren chemische Aktivatoren und/oder reaktive Gase verwendet werden und/oder eine Energiezufuhr erfolgt.
  - 21. Einrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Oberfläche des Druckträgers (10) eine SiO2-Schicht hat, die durch Einwirken von heißem Wasser, heißem Wasserdampf und/oder durch Laugen, vorzugsweise NaOH, eine hydrophile Schicht ausgebildet

.5

10

30

wird, die SiOH-Moleküle enthält.

- 22. Einrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der durch Beflammen der Oberfläche des Druckträgers (10) die hydrophile Schicht erzeugt wird.
- 23. Einrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der zum Erzeugen der hydrophilen Schicht eine hydrophile Substanz (52) auf die Oberfläche des Druckträgers (10) aufgetragen wird.
- 24. Einrichtung nach Anspruch 23, bei der als hydrophile Substanz Tenside oder Alkohole verwendet werden.
- 15 25. Einrichtung nach Anspruch 23 oder 24, bei der die hydrophile Substanz in einer Schichtdicke kleiner als 100 nm, vorzugsweise kleiner als 10 nm aufgetragen wird.
- 20 26. Einrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Reinigung und die Erzeugung der hydrophilen Schicht in einem einzigen Prozesschritt erfolgt.
- 27. Einrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,25 bei der zur Strukturierung Strahlung verwendet wird.
  - 28. Einrichtung nach Anspruch 27, bei der die Strahlung eines Lasersystems, eines Lasers, von Laserdioden, LEDs oder eines Laserdiodenarrays verwendet wird.
  - 29. Einrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der vor dem Übertragen der Farbe auf das Trägermaterial (40) eine Farbspaltung erfolgt.
- 35 30. Einrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Oberfläche des Druckträgers (10) eine Zylindermantelfläche oder ein endloses Band ist.

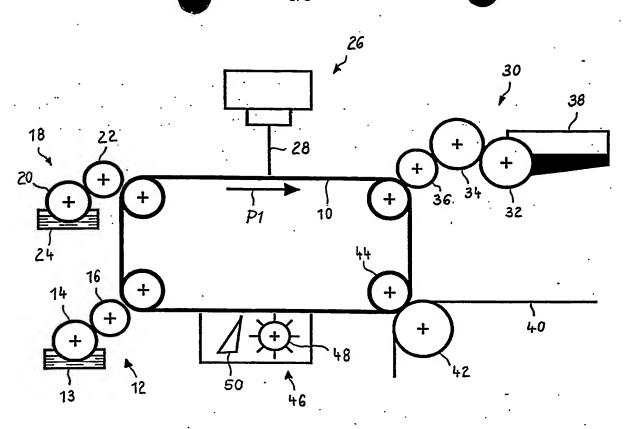


Fig. 1

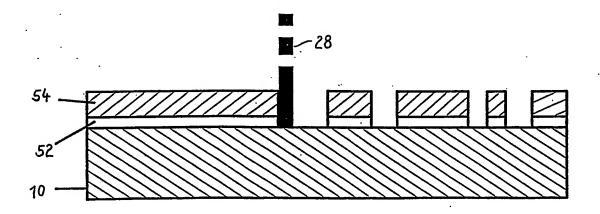


Fig. 2

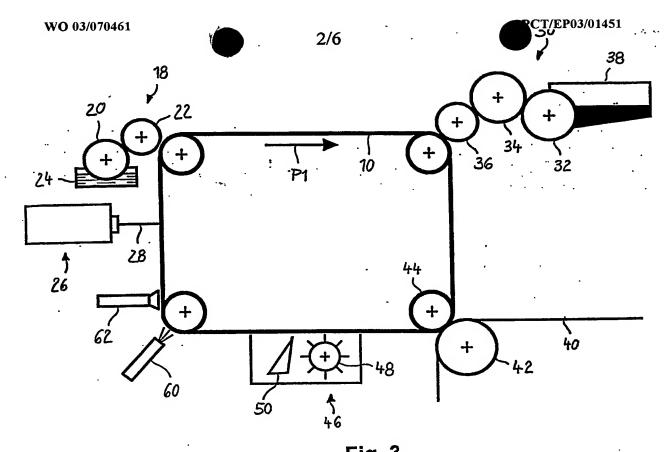


Fig. 3

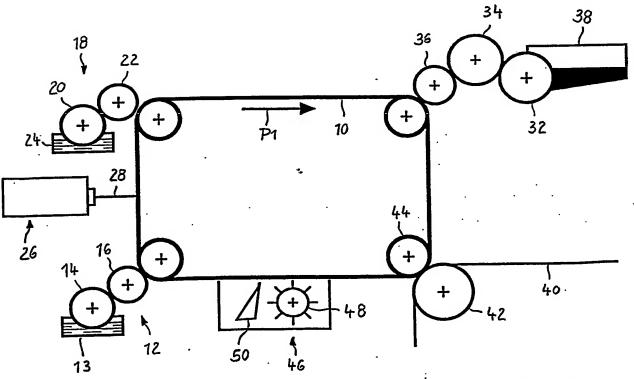


Fig. 4



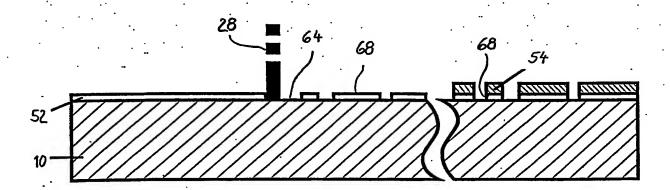
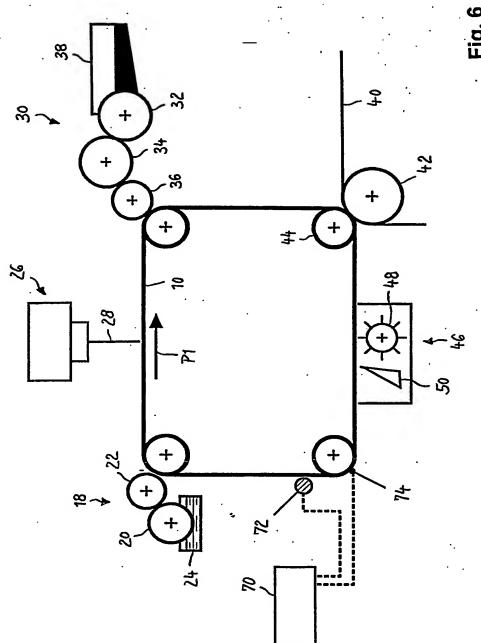


Fig. 5



<u>ig</u>. 6

. .

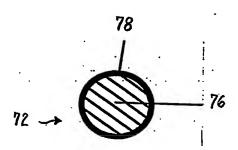
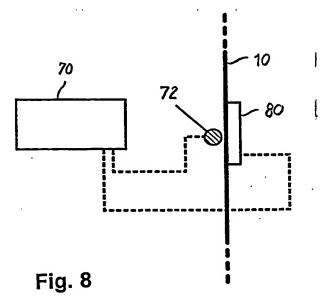


Fig. 7



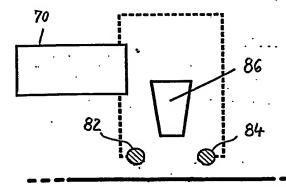


Fig. 9

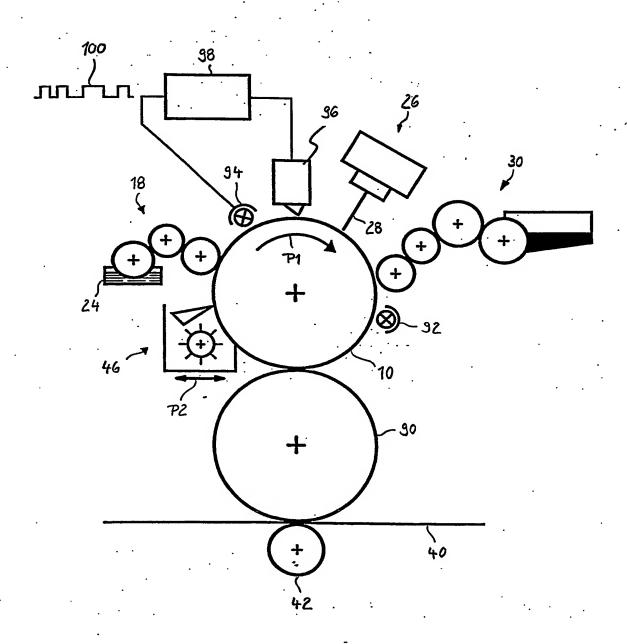


Fig. 10

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International ation No 701451 PCT/EP

a. classification of subject matter (IPC 7 B41C1/00 B41C1)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

 $\begin{array}{ll} \mbox{Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)} \\ \mbox{IPC 7} & \mbox{B41C} \end{array}$ 

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

### EPO-Internal

Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EP 0 963 839 A (HEIDELBERGER DRUCKMASCH AG) 15 December 1999 (1999-12-15)	1-4, 13-20, 27-30
paragraph '0003! - paragraph '0049! claims 1-17	
EP 0 769 372 A (EASTMAN KODAK CO) 23 April 1997 (1997-04-23)	1-4, 13-20, 27-30
page 4, line 56 -page 7, line 46 claims 1-14	·
-/	
	abstract - paragraph '0003! - paragraph '0049! claims 1-17 EP 0 769 372 A (EASTMAN KODAK CO) 23 April 1997 (1997-04-23) abstract page 4, line 56 -page 7, line 46

Further documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents:      "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance     "E" earlier document but published on or after the international filling date      "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)      "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means      "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	<ul> <li>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</li> <li>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</li> <li>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</li> <li>"&amp;" document member of the same patent family</li> </ul>
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 May 2003	22/05/2003
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer
NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Vogel, T

Form PCT/ISA/210 (second speet) (July 1992)

A CONTRACTOR ASSESSMENT OF THE PARTY OF

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 01451

C/Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED RELEVANT	<u> </u>	
Category °			Relevant to claim No.
Oalegory	Olizion of document, with indication, where appropriate, or the relevant passeges		THOO VERNE TO CLEAN THE
Х	EP 0 911 155 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 28 April 1999 (1999-04-28) abstract		1-4, 13-20, 27-30
-	paragraph '0066! - paragraph '0201! claims 1-17 		
Α	WO 89 08286 A (SIEMENS AG) 8 September 1989 (1989-09-08) cited in the application page 3, line 23 -page 13, line 14 claims 1-13 figures 1,3		1-30
<b>A</b> .	EP 0 522 804 A (ROCKWELL INTERNATIONAL CORP) 13 January 1993 (1993-01-13) column 3, line 53 -column 9, line 10		1–30
Α	WO 97 36746 A (OCE PRINTING SYSTEMS GMBH		1-30
	;LINK ROBERT (DE); WIEDEMER MANFRED (DE)) 9 October 1997 (1997-10-09) cited in the application the whole document		
A	US 4 718 340 A (LOVE III FRANKLIN S) 12 January 1988 (1988-01-12) column 6, line 1 -column 24, line 64 table 1		1–30
A	DE 196 12 927 A (CREO PRODUCTS INC) 21 November 1996 (1996-11-21) the whole document		1–30
			,

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information in patent family members

PCT/EP 01451

cited in search report		date		member(s)		date
EP 0963839	Α	15-12-1999	DE	19826377		16-12-1999
			EP	0963839		15-12-1999
			JP		A	11-01-2000
*			US	6318264 	 RT	20-11-2001
EP 0769372	Α .	23-04-1997	US	5743188		28-04-1998
			DE	69604258		21-10-1999
			DE	69604258		13-04-2000
			EP	0769372		23-04-1997
•			JP	9169098		30-06-1997
			US US	5839369 5839370		24-11-1998 24-11-1998
			US	5855173		05-01-1999
			US	5836249		17-11-1998
			US	5870956		16-02-1999
EP 0911155	Α	28-04-1999	JP	11123804		11-05-1999
			JP	11123806		11-05-1999 20-02-2003
			DE . EP	69810733 0911155		28-04-1999
			US	6079331		27-06-2000
WO 8908286	Α	08-09-1989	MO	8908286		08-09-1989
			DE	3871398		25-06-1992
			- EP	0401208		12-12-1990 21-11-1991
•			JP US	3505307 5067404		26-11-1991
EP 0522804	Α	13-01-1993	US	5129321		14-07-1992
			AT	135969	T	15-04-1996
			AU	658899		04-05-1995
			AU Ca	1934892 2073295		14-01-1993 09-01-1993
			DE	69209388		02-05-1996
			DE	69209388		29-08-1996
			DK	522804		10-06-1996
•			EP	0522804		13-01-1993
•			ES	2085569		01-06-1996
			GR	3019988		31-08-1996
			JP	3350098		25-11-2002
			JP	5193089		03-08-1993 23-02-1993
-			US US	5188033 5333548		02-08-1994
WO 9736746	Α	09-10-1997	MO	9736746		09-10-1997
			DE	59701516		31-05-2000
			EP	0889782 2000507512		13-01-1999 20-06-2000
			JP US	6125755		03-10-2000
US 4718340	Α	12-01-1988	CA	1232790		16-02-1988
			DK	361583		10-02-1984 22-02-1984
		·	EP	0101266	HZ 	
DE 19612927	Α	21-11-1996	US	5713287		03-02-1998
			DE	19612927	Al	21-11-1996

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 01451

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGE TANDES IPK 7 B41C1/00 B41C1

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) IPK 7 B41C

Recherchlerte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchlerten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

#### EPO-Internal

C. ALS WE	ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie°	Bezelchnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.			
Х	EP 0 963 839 A (HEIDELBERGER DRUCKMASCH AG) 15. Dezember 1999 (1999-12-15)	1-4, 13-20, 27-30			
	Zusammenfassung Absatz '0003! – Absatz '0049! Ansprüche 1-17				
X	EP 0 769 372 A (EASTMAN KODAK CO) 23. April 1997 (1997-04-23)	1-4, 13-20, 27-30			
	Zusammenfassung Seite 4, Zeile 56 -Seite 7, Zeile 46 Ansprüche 1-14				
	<b>-/</b>				
	, <del>"</del> .				

entnehmen	<u>^</u>
<ul> <li>Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</li> <li>'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</li> <li>'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul>	<ul> <li>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</li> <li>*&amp;* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul>
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14. Mai 2003	22/05/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Vogel, T

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu

X Siehe Anhang Patentfamilie

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationals nzelchen
PCT/EP 01451

	ung) ALS WESENTLICH ANGESEN NTERLAGEN	Date Approach Ma
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
Х	EP 0 911 155 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 28. April 1999 (1999-04-28)	1-4, 13-20, 27-30
-	Zusammenfassung Absatz '0066! – Absatz '0201! Ansprüche 1–17	. · ·
A	WO 89 08286 A (SIEMENS AG) 8. September 1989 (1989-09-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 23 -Seite 13, Zeile 14 Ansprüche 1-13 Abbildungen 1,3	1-30
<b>A</b>	EP 0 522 804 A (ROCKWELL INTERNATIONAL CORP) 13. Januar 1993 (1993-01-13) Spalte 3, Zeile 53 -Spalte 9, Zeile 10	1-30
Α	WO 97 36746 A (OCE PRINTING SYSTEMS GMBH;LINK ROBERT (DE); WIEDEMER MANFRED (DE)) 9. Oktober 1997 (1997-10-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-30
A	US 4 718 340 A (LOVE III FRANKLIN S) 12. Januar 1988 (1988-01-12) Spalte 6, Zeile 1 -Spalte 24, Zeile 64 Tabelle 1	1–30
A	DE 196 12 927 A (CREO PRODUCTS INC) 21. November 1996 (1996-11-21) das ganze Dokument	1-30
	-	
<u>-</u> ·		

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zuben Patentfamilie gehören

PCT/EP 03/01451

	rtes Patentdokum		Veroffentlichung		Patentfamilie		Veröffentlichung
EP	0963839	Α	15-12-1999	DE EP	19826377 0963839		16-12-1999 15-12-1999
	•			JP	2000006360		11-01-2000
				ÜS	6318264		20-11-2001
EP	0769372	A	23-04-1997	US	5743188		28-04-1998
				DE	69604258		21-10-1999
				DE EP	69604258 0769372		13-04-2000 23-04-1997
		_	•	JP	9169098		30-06-1997
				ÜS	5839369		24-11-1998
				US	5839370		24-11-1998
				US	5855173		05-01-1999
		_		US US	5836249 5870956		17-11-1998 16 <b>-</b> 02-1999
EP	0911155	Α	28-04-1999_	JP		A	11-05-1999
				JP DE	11123806 69810733		11-05-1999 20-02-2003
				EP	0911155		28-04-1999
	•			US	6079331		27-06-2000
WO	8908286 .	Α	08-09-1989	WO	8908286		08-09-1989
		- ·		DE	3871398		25-06-1992
				EP JP	0401208 3505307		12-12-1990 21-11-1991
				US	5067404		26-11-1991
EP.	0522804	A	13-01-1993	US	5129321	A ·	14-07-1992
				AT	135969	T	15-04-1996
			•	AU	658899		04-05-1995
				AU CA	1934892 2073295		14-01-1993 09-01-1993
				DE	69209388		02-05-1996
	•	•		DE	69209388	T2	29-08-1996
•				DK	522804		10-06-1996
				EP	0522804		13-01-1993
				ES GR	2085569 3019988		01-06-1996 31-08-1996
				JP	3350098		25-11-2002
				JP	5193089	Α	03-08-1993
				US	5188033		23-02-1993
				US 	5333548 	A 	02-08-1994
WO	9736746	Α	09-10-1997	WO	9736746		09-10-1997
				DE EP	59701516 0889782		31-05-2000 13-01-1999
				ĴΡ	2000507512		20-06-2000
				US	6125755		03-10-2000
US	4718340	Α	12-01-1988	CA	1232790		16-02-1988
				DK	361583		10-02-1984
				EP	0101266	AZ 	22-02-1984
DE	19612927	Α	21-11-1996	US	5713287		03-02-1998
			•	DE	19612927	Al	21-11-1996